

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/063683 A1

(51) 国際特許分類: C07C 209/90, 211/43

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019028

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 20 日 (20.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-430490  
2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イハラ  
ケミカル工業株式会社 (IHARA CHEMICAL INDUS-  
TRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100008 東京都台東区池之  
端 1 丁目 4 番 2 6 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

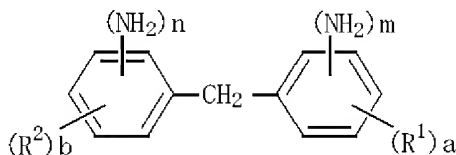
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長澤 昶 (NA-  
GASAWA, Mato) [JP/JP]; 〒4213306 静岡県庵原郡富  
士川町中之郷 2 2 5 6 番地 イハラケミカル工業株  
式会社研究所内 Shizuoka (JP). 渥美 真也 (ATSUMI,Naoya) [JP/JP]; 〒4213306 静岡県庵原郡富士川町中之  
郷 2 2 5 6 番地 イハラケミカル工業株式会社研究  
所内 Shizuoka (JP). 市川 弘文 (ICHIKAWA, Hirofumi)  
[JP/JP]; 〒1100008 東京都台東区池之端 1 丁目 4 番  
2 6 号 イハラケミカル工業株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 小林 雅人 (KOBAYASHI, Masato); 〒1620825  
東京都新宿区神楽坂 4 丁目 3 番 煉瓦塔ビル 5 階 Tokyo  
(JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

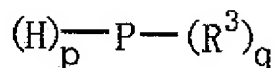
(54) Title: METHOD FOR INHIBITING THE DISCOLORATION OF METHYLENE- BISANILINE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: メチレンビスアニリン化合物の変色防止方法

【1】



【2】

(57) Abstract: A method by  
which the discoloration of  
methylenebis-aniline compounds  
can be inhibited even when they  
are stored at high temperature  
for a long time, that is, a method  
for inhibiting the discoloration of  
methylenebis-aniline compounds,  
characterized by adding aphosphine represented by the general formula (2): (wherein R<sup>3</sup> is optionally substituted aryl or optionally substituted alkyl; and p is 0, 1, or 2 and q is 1, 2, or 3, with the provisos that the sum of p and q is 3 and that when q is 2 or 3, R<sup>3</sup>'s may be the same or different from each other) to a compound represented by the general formula (1): (wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are each independently halogeno or C<sub>1-6</sub> alkyl; a and b are each independently an integer of 0 to 4; and m and n are each independently an integer of 1 to 5, with the provisos that the sum of a and m and the sum of b and n are each 5 or below and that when a is 2 or above, R<sup>1</sup>'s may be the same or different from each other, while when b is 2 or above, R<sup>2</sup>'s may be the same or different from each other).(57) 要約: メチレンビスアニリン化合物を、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することのできる方法を提供する。本発明は、一般式 【化1】 (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立してハロゲン原子又はC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基を示し、a、bは、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、m、nは、それぞれ独立して1乃至5の整数を示すが、a+m及びb+nは5以下で、aが2以上のとき、R<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく、bが2以上のとき、R<sup>2</sup>は同一でも異なってもよい。) で表される化合物に対し、一般式 【化2】 (式中、R<sup>3</sup>は、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、pは0、1又は2を、qは1、2又は3を示すが、p+qは3であり、qが2又は3のとき、R<sup>3</sup>は同一でも異なってもよい。) で表されるホスフィン類を添加することの特徴とするメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法である。

WO 2005/063683 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

### メチレンビスアニリン化合物の変色防止方法

#### 技術分野

[0001] 本発明はメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 従来より、ポリウレタン／ウレアの硬化剤として、イハラキュアミンMT（イハラケミカル工業株式会社製製品の商品名、通称「MBOCA」、4, 4'-メチレンビス-2-クロロアニリン{以下、単にキュアミンMTと表す。})に代表される芳香族アニリン化合物が使用されているが、例えばこのキュアミンMTを実際に使用している場面では、作業効率や設備の関係から、当日に使用する量をまとめて熔融し、ポリウレタン／ウレア製造の作業開始時から作業終了時まで徐々に使用されるため、一部は長時間（製造作業日中の6～13時間程度）に亘るだけではなく、時には翌朝以降まで、その融点（約100℃）以上の温度（概ね120～160℃）で、酸素存在下、熔融状態のまま使用されるまで保存されることとなり、この結果、変色してくる。

[0003] そして、変色した硬化剤の変色原因成分或いはそれに由来する部分構造は、製造されたポリウレタン／ウレア内に残存するために、作業開始時と作業終了時で色が違ってしまい、即ち変色をしてしまうと、得られる製品であるポリウレタン／ウレアの色も作業開始時と作業終了時で違ってしまいうために、当該ポリウレタン／ウレアの用途がその色とは無関係であればよいが、その色が当該ポリウレタン／ウレアの用途に影響する場合は、上記硬化剤の経時的な変色は無視をすることのできない大きな問題となる。

[0004] 一方、芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステル及びリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加することによる芳香族アミンの安定化方法が提案されていて、この安定化には変色防止という態様も含まれている。

特許文献1:特公昭55-31135号公報

[0005] しかしながら、上記の公知技術は、上記キュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物の、上記のような使用現状での変色までを防止できるかについては、全く開示

するところがない。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

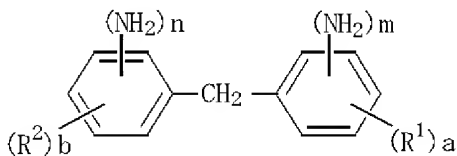
[0006] 従って、上記キュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物を、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することのできる方法の開発が望まれていた。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記のような状況に鑑み、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、上記キュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物に対しては、有機リン化合物の中でもホスフィン類を添加することにより、上記課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて更に研究を続けることによって本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、一般式

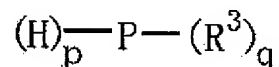
[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立してハロゲン原子又はC1-C6アルキル基を示し、 $a$ 、 $b$ は、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ独立して1乃至5の整数を示すが、 $a+m$ 及び $b+n$ は5以下で、 $a$ が2以上のとき、 $R^1$ は同一でも異なってもよく、 $b$ が2以上のとき、 $R^2$ は同一でも異なってもよい。)

で表される化合物に対し、一般式

[化2]



(式中、 $R^3$ は、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、 $p$ は0、1又は2を、 $q$ は1、2又は3を示すが、 $p+q$ は3であり、 $q$ が2又は3のとき、 $R^3$ は同一でも異なってもよい。)

で表されるホスフィン類を添加することの特徴とするメチレンビスアニリン化合物の変

色防止方法を提供するものである。

## 発明の効果

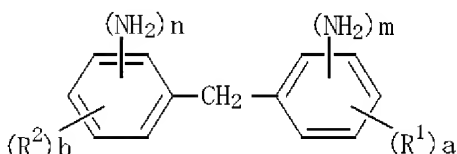
- [0009] 本発明方法により、上記キュアミンMTのようなメチレンビスアニリン化合物に対しては、有機リン化合物の中でもホスフィン類を添加することにより、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することが可能となる。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

- [0011] 本発明方法の対象となるメチレンビスアニリン化合物は、式

[化3]



で表されるものである。

- [0012] 上記式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立してハロゲン原子又は炭素数1乃至6の直鎖、分岐鎖又は脂環式のアシル基(C1-C6アシル基)を示し、具体的には例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

- [0013] 又、*a*、*b*は、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、*m*、*n*は、それぞれ独立して1乃至5の整数を示している。尚、*a*+*m*及び*b*+*n*は5以下で、*a*が2以上のとき、 $R^1$ は同一でも異なってもよく、*b*が2以上のとき、 $R^2$ は同一でも異なってもよい。

- [0014] 従って、上記式で表される化合物としては、具体的には例えば、

4, 4'-メチレンビスアニリン

4, 4'-メチレンビス-(2-クロロアニリン)

4, 4'-メチレンビス-(2-エチル-5-メチルアニリン)

4, 4'-メチレンビス-(2, 3-ジクロロアニリン)

4, 4'-メチレンビス-(1, 3-ジアミノベンゼン)

4, 4'-メチレンビス-(2-クロロ-1, 3-ジアミノベンゼン)

4, 4'-メチレンビス-(1, 2, 5-トリアミノベンゼン)

4, 4'-メチレンビス-(2-クロロ-1, 3, 5-トリアミノベンゼン)

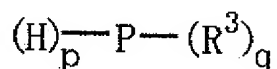
4, 4'-メチレンビス-(1, 2, 3, 5-テトラアミノベンゼン)

等のメチレンビスアニリン化合物を挙げることができる。

[0015] 尚、上記特許文献1(特公昭55-31135号公報)には、その対象を芳香族アミンと広い概念で特定しているが、具体例には単環化合物のみが例示／実施されていて、上記式で表される本願発明がその対象としているような化合物は、具体的には記載されていない。

[0016] 本発明方法で、上記式で表される化合物に添加されてその変色を防止する機能を果たす化合物は、有機リン化合物の中でもホスフィン類であり、この具体例としては、一般式

[化4]



で表されるホスフィン類を挙げることができる。

[0017] 上記式中、 $R^3$ は、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいアルキル基を示している。ここでアリール基とは、単環又は縮合環のアリール基を例示することができる、具体的には例えば、フェニル基、ナフチル基、アンスラニル基等を挙げることができる。又、アルキル基とは、炭素数1乃至8の、直鎖、分岐鎖、又は脂環式のアルキル基(C1-C8アルキル基)を例示することができる、具体的には例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

[0018] 又、上記アリール基又はアルキル基に置換していてもよい基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C1-C6アルキル基；ヒドロキシ基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等

の、直鎖又は分岐C1ーC6アルコキシ基;例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の、直鎖又は分岐C1ーC6ヒドロキシアルキル基;例えば、メキシメチル基、メキシエチル基、エトキシエチル基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルコキシ)ー(C1ーC6アルキル)基;例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の、直鎖又は分岐C1ーC6ハロアルキル基;カルボキシル基又はその金属塩;例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルコキシ)カルボニル基;例えば、ブromo、クロロ、フルオロ、ヨード等の、ハロゲン原子;ニトロ基;アミノ基;例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐モノ又はジ(C1ーC6アルキル)アミノ基;例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルキル)カルボニルアミノ基;シアノ基;ホルミル基;例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルキル)カルボニル基;フェニル基(該フェニル基は、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C1ーC6アルキル基;ヒドロキシル基;例えば、メキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐C1ーC6アルコキシ基;例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等の、直鎖又は分岐C1ーC6ヒドロキシアルキル基;例えば、メキシメチル基、メキシエチル基、エトキシエチル基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルコキシ)ー(C1ーC6アルキル)基;例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の、直鎖又は分岐C1ーC6ハロアルキル基;カルボキシル基又はその金属塩;例えば、メキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルコキシ)カルボニル基;例えば、ブromo、クロロ、フルオロ、ヨード等のハロゲン原子;ニトロ基;アミノ基;例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐のモノ又はジ(C1ーC6アルキル)アミノ基;例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐C1ーC6アルキルカルボニルアミノ基;シアノ基;ホルミル基;例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐(C1ーC6アルキル)カルボニル基等の置換基を有していてもよい。)を挙げる

ことができる。

[0019] 尚、pは0、1又は2を、qは1、2又は3を示すが、 $p+q$ は3であり、qが2又は3のとき、 $R^3$ は同一でも異なってもよい。

[0020] 従って、上記式で表されるホスフィン類としては、具体的には例えば、

1) エチルホスフィン  $\cdots (H)_2 - P - Et$

n-ブチルホスフィン  $\cdots (H)_2 - P - (n-Bu)$

フェニルホスフィン  $\cdots (H)_2 - P - Ph$

等のモノアルキルホスフィン又はモノアリールホスフィンに代表される一置換ホスフィン；

2) ジエチルホスフィン  $\cdots H - P - (Et)_2$

ジ(n-ブチル)ホスフィン  $\cdots H - P - (n-Bu)_2$

ジフェニルホスフィン  $\cdots H - P - (Ph)_2$

等のジアルキルホスフィン又はジアリールホスフィンに代表される二置換ホスフィン、又は、

3) トリエチルホスフィン  $\cdots P - (Et)_3$

トリ(n-ブチル)ホスフィン  $\cdots P - (n-Bu)_3$

トリ(シクロヘキシル)ホスフィン  $\cdots P - (c-Hex)_3$

トリフェニルホスフィン(TPP)  $\cdots P - (Ph)_3$

等のトリアルキルホスフィン又はトリアリールホスフィンに代表される三置換ホスフィンを挙げるることができる。

[0021] 上記一般式で表されるホスフィン類の中でも、好ましくは三置換ホスフィン、更に好ましくはトリアリールホスフィン、特に好ましくはトリフェニルホスフィン(TPP)を好適なものとして挙げるることができる。

[0022] 又、上記のホスフィン類の上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物に対する添加割合としては、100〜20,000ppm、好ましくは500〜5,000ppmという範囲を例示することができる。

[0023] 尚、上記特許文献1(特公昭55-31135号公報)には、芳香族アミンにホスフィン、亜リン酸エステル及びリン酸エステルからなる群より選ばれた有機リン化合物を添加



することが記載されていて、有機リン化合物に包含されるホスフィン、亜リン酸エステル及びリン酸エステルはすべて同列に扱われており、本願発明がその対象としている特定の化合物とホスフィン類との組み合わせ及びその効果は、全く記載されていない。

[0024] 上述の通り、キュアミンMTに代表される、上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物がポリウレタン／ウレアの硬化剤として実際に使用されている場面では、その一部は長時間（製造作業日中の6～13時間）にわたり、その融点（約100℃）以上の温度（概ね120～160℃）で、酸素存在下、熔融状態のまま保存されることとなるが、本願発明によりこのようなメチレンビスアニリン化合物にホスフィン類を添加することにより、前記のような条件で保存した場合でも、その変色を防止することが可能となる。

[0025] 尚、上記特許文献1（特公昭55-31135号公報）には、100分という短期間での安定化効果が実証されているが、上記のような高温／長時間でも効果が持続するかについては、全く検証されていない。

[0026] 本発明を実施するには、上記式で表される化合物に対し、ホスフィン類を添加するだけでよく、必要に応じ、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤{HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)}等の他の添加剤を併用してもよい。

### 実施例

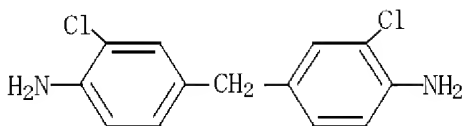
[0027] 次に、実施例を挙げて本発明化合物の製造方法を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

[0028] 尚、以下の実施例及び比較例において、メチレンビスアニリン化合物の変色の有無及びその程度は、色彩色度計CT-310（ミノルタ株式会社製）を使用し、JIS Z 8729で採用されているL<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>表色系に拠った。即ち、この系では、色はL<sup>\*</sup>値、a<sup>\*</sup>値及びb<sup>\*</sup>値による三次元の色空間の座標として表現され、ここでL<sup>\*</sup>値は0乃至100の範囲で明度を示し、大きくなるほど明るく（白く）なり、小さくなるほど暗く（黒く）なる。a<sup>\*</sup>値及びb<sup>\*</sup>値は組み合わされて色度（色相と彩度）を表し、a<sup>\*</sup>値は-100乃至+100の範囲であって、大きくなるほど赤くなり、小さくなるほど緑になり、一方のb<sup>\*</sup>値も-100乃至+100の範囲であって、大きくなるほど黄色くなり、小さくなるほど青になる。

[0029] 実施例1

式

[化5]



で表される化合物に対し、トリフェニルホスフィンを1000ppm添加し、160度で13時間放置した。加熱前及び加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L<sup>\*</sup>値及びa<sup>\*</sup>値で表したところ、L<sup>\*</sup>値は93.96から89.54となり、a<sup>\*</sup>値は-8.66から-3.31となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

## [0030] 比較例1

トリフェニルホスフィンをトリ(ノニルフェニル)ホスファイトに変えた以外は実施例1と同様にして、加熱前及び加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L<sup>\*</sup>値及びa<sup>\*</sup>値で表したところ、L<sup>\*</sup>値は91.02から53.45となり、a<sup>\*</sup>値は-2.71から+44.85となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

## [0031] 実施例2

上記式で表される化合物に対し、トリ(n-ブチル)ホスフィンで1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L<sup>\*</sup>値及びa<sup>\*</sup>値で表したところ、L<sup>\*</sup>値は77.86、a<sup>\*</sup>値は-11.73となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

## [0032] 実施例3

トリ(n-ブチル)ホスフィンで3000ppm添加した以外は実施例2と同様に加熱し、L<sup>\*</sup>値及びa<sup>\*</sup>値で表したところ、L<sup>\*</sup>値は81.13、a<sup>\*</sup>値は-12.64となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

## [0033] 実施例4

トリ(n-ブチル)ホスフィンで5000ppm添加した以外は実施例2と同様に加熱し、L<sup>\*</sup>

値及びa\*値で表したところ、L\*値は77.14、a\*値は-12.84となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

[0034] 比較例2

上記式で表される化合物に対し、トリ(n-ブチル)ホスファイトを1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L\*値及びa\*値で表したところ、L\*値は69.96、a\*値は0.77となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

[0035] 比較例3

トリ(n-ブチル)ホスファイトを3000ppm添加した以外は比較例2と同様に加熱し、L\*値及びa\*値で表したところ、L\*値は68.23、a\*値は3.24となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

[0036] 比較例4

トリ(n-ブチル)ホスファイトを5000ppm添加した以外は比較例2と同様に加熱し、L\*値及びa\*値で表したところ、L\*値は68.7、a\*値は2.93となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

[0037] 実施例5

上記式で表される化合物に対し、トリ(シクロヘキシル)ホスフィン(III)を1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、L\*値及びa\*値で表したところ、L\*値は74.78、a\*値は-8.19となっていて、試験終了後の目視評価でも、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

[0038] 実施例6

トリ(シクロヘキシル)ホスフィン(III)を3000ppm添加した以外は実施例5と同様に加熱し、L\*値及びa\*値で表したところ、L\*値は73.35、a\*値は-8.33となっていて、試

験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

[0039] 実施例7

トリ(シクロヘキシル)ホスフィンC1CCCCC1P(C1CCCCC1)C1CCCCC1を5000ppm添加した以外は実施例5と同様に加熱し、 $L^*$ 値及び $a^*$ 値で表したところ、 $L^*$ 値は76.05、 $a^*$ 値は-8.76となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色が維持されており、顕著な変色は認められなかった。

[0040] 比較例5

上記式で表される化合物に対し、トリ(イソデシル)ホスファイトCCCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)COP(=O)(O)Oを1000ppm添加し、160度で6時間放置した。加熱後の上記式で表される化合物の変色状態を測定し、 $L^*$ 値及び $a^*$ 値で表したところ、 $L^*$ 値は62.47、 $a^*$ 値は4.80となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

[0041] 比較例6

トリ(イソデシル)ホスファイトCCCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)COP(=O)(O)Oを3000ppm添加した以外は比較例5と同様に加熱し、 $L^*$ 値及び $a^*$ 値で表したところ、 $L^*$ 値は59.24、 $a^*$ 値は5.60となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

[0042] 比較例7

トリ(n-ブチル)ホスファイトCCCCOP(=O)(O)Oを5000ppm添加した以外は比較例5と同様に加熱し、 $L^*$ 値及び $a^*$ 値で表したところ、 $L^*$ 値は61.51、 $a^*$ 値は5.39となっていて、試験終了後の目視評価では、加熱開始当初の淡黄色から赤褐色への著しい変色が認められた。

[0043] 以上のように、実施例1乃至7のホスフィン類を上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物に添加した場合は、 $L^*$ 値が大で $a^*$ 値が小という状態が維持され、変色が極めて少なかったが、比較例1乃至7のホスファイト類を上記式で表されるメチレンビスアニリン化合物に添加した場合は、 $L^*$ 値が大きく減少すると共に $a^*$ 値も大きく増加し、変色が顕著であった。

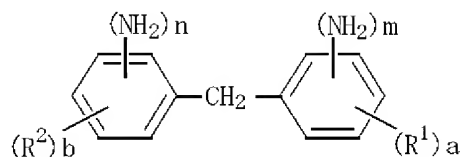
### 産業上の利用可能性

[0044] 本発明方法により、上記キュアミンMTのような特定のメチレンビスアニリン化合物に対しては、有機リン化合物の中でもホスフィン類を添加することにより、高温で且つ長時間にわたって保存した場合でも、その変色を防止することが可能となる。

## 請求の範囲

## [1] 一般式

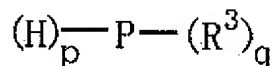
## [化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立してハロゲン原子又はC1-C6アルキル基を示し、 $a$ 、 $b$ は、それぞれ独立して0乃至4の整数を示し、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ独立して1乃至5の整数を示すが、 $a+m$ 及び $b+n$ は5以下で、 $a$ が2以上のとき、 $R^1$ は同一でも異なってもよく、 $b$ が2以上のとき、 $R^2$ は同一でも異なってもよい。)

で表される化合物に対し、一般式

## [化2]



(式中、 $R^3$ は、置換基を有してもよいアリール基又は置換基を有してもよいアルキル基を示し、 $p$ は0、1又は2を、 $q$ は1、2又は3を示すが、 $p+q$ は3であり、 $q$ が2又は3のとき、 $R^3$ は同一でも異なってもよい。)

で表されるホスフィン類を添加することを特徴とするメチレンビスアニリン化合物の変色防止方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C209/90, 211/43

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C209/90, 211/43

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 48-61435 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 28 August, 1973 (28.08.73), Claims; example 2 (Family: none)	1
X	JP 2-209851 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 21 August, 1990 (21.08.90), Claims; example (Family: none)	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 March, 2005 (17.03.05)

Date of mailing of the international search report  
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C209/90, 211/43

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C07C209/90, 211/43

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 48-61435 A (三井石油化学工業株式会社) 1973. 08. 28, 特許請求の範囲, 実施例 2 (ファミリーなし)	1
X	JP 2-209851 A (三井石油化学工業株式会社) 1990. 08. 21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
17. 03. 2005

国際調査報告の発送日  
05. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
吉良 優子

4H 3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443